

**CURABLE COMPOSITION**

Patent Number: JP9316293  
Publication date: 1997-12-09  
Inventor(s): SAKAGUCHI MASAFUMI; CHINAMI MAKOTO; OKAMOTO TOSHIHIKO; TAKASE JUNJI  
Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD  
Requested Patent: JP9316293  
Application Number: JP19960134729 19960529  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08L57/00; C08K5/56; C08L23/26; C08L83/05; C08L83/07; C09K3/10  
EC Classification:  
Equivalents: JP3571144B2

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a curable composition good in curability and adhesivity, comprising a hydrocarbon polymer bearing alkenyl group capable of hydrosilylation, a hydrosilyl group-bearing curing agent, a catalyst, a silane coupling agent and an organometallic compound.

**SOLUTION:** This curable resin composition essentially comprises (A) a saturated hydrocarbon-based polymer bearing at least one alkenyl group capable of hydrosilylation in one molecule, (B) a curing agent bearing at least two hydrosilyl group in one molecule (e.g. organohydrogenpolysiloxane), (C) a hydrosilylating catalyst [e.g. bis(1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)platinum complex catalyst], (D) a silane coupling agent (e.g. 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane), and (E) an organoaluminum compound (e.g. aluminum acetylacetonate) and/or organotitanium compound (e.g. titanium tetrabutoxide).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J-P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-316293

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 57/00	LMH		C 0 8 L 57/00	LMH
C 0 8 K 5/56			C 0 8 K 5/56	
C 0 8 L 23/26	LDA		C 0 8 L 23/26	LDA
83/05	LRP		83/05	LRP
83/07			83/07	

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-134729

(22) 出願日 平成8年(1996)5月29日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 坂口 雅史

加古川市加古川町溝之口109

(72) 発明者 千波 誠

神戸市垂水区舞子台6丁目6-512

(72) 発明者 岡本 俊彦

神戸市垂水区舞子台6丁目31-17

(72) 発明者 高瀬 純治

明石市西明石町5丁目5番20号

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 硬化性と接着性に優れた、ヒドロシリル化反応により硬化可能な飽和炭化水素系重合体の組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基含有する飽和炭化水素系重合体、(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する硬化剤、(C) ヒドロシリル化触媒、

(D) シランカップリング剤、(E) 有機アルミニウム化合物及び/あるいは有機チタン化合物を含有する硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分 (A)、(B)、(C)、(D) 及び (E) を必須成分としてなる硬化性組成物；  
(A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体  
(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する硬化剤  
(C) ヒドロシリル化触媒  
(D) シランカップリング剤  
(E) 有機アルミニウム化合物及び／あるいは有機チタン化合物

【請求項2】 (A) 成分の重合体のアルケニル基の少なくとも1個が、重合体の末端に導入されている請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 (A) 成分の重合体中、イソブチレンに起因する繰返し単位の総量が50重量%以上である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項4】 (A) 成分の重合体中、イソブチレンに起因する繰返し単位の総量が80重量%以上である請求項3記載の硬化性組成物。

【請求項5】 (B) 成分の硬化剤が分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項6】 (B) 成分の硬化剤が分子中に少なくとも1個のヒドロシリル基を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン残基を少なくとも2個有する有機系硬化剤である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項7】 (B) 成分の硬化剤が分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する重合体でない有機系硬化剤である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項8】 (D) 成分のシランカップリング剤が分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基から選ばれる少なくとも1個の官能基と、ケイ素原子結合アルコキシ基を有するシランカップリング剤である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項9】 (D) 成分のシランカップリング剤が分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基から選ばれる少なくとも1個の官能基と、ケイ素原子結合アルコキシ基を有するシランカップリング剤である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項10】 (E) 成分の有機アルミニウム化合物がアルミニウムキレート化合物である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項11】 (E) 成分の有機チタン化合物が、Ti-O-C結合を有する有機チタン化合物である請求項1記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はヒドロシリル化反応により硬化する飽和炭化水素系重合体含有する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より硬化によりゴム状物質を生成する硬化性液状組成物としては、各種のものが開発されている。中でも深部硬化性に優れた硬化系として、末端もしくは分子鎖中に、1分子に平均2個またはそれ以上のビニル基を有するオルガノポリシロキサンを、ケイ素原子に結合する水素原子を1分子中に平均2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンで架橋するものが開発され、その優れた耐候性、耐熱性、耐水性を利用して、シリコーン系シーリング材やポッティング材として使用されている。しかし、この硬化系はコストが高く、接着性が悪い、かびが発生しやすい等の理由から、その用途が制限されている。一方、このような高価なオルガノポリシロキサンを使用しない系として、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体を分子中に2個のケイ素原子に結合する水素原子

を有する硬化剤で架橋する硬化性組成物が、特開平2-75644号、特開平3-181565号公報等に開示されている。この組成物の硬化物は、優れた耐候性、耐熱性、低透湿性等を有しており、幅広い用途へ利用できる。しかしながら、重合体が飽和炭化水素系重合体である硬化性組成物は、硬化性やゴムとしての機械特性に優れているものの、金属やプラスチック材料等への接着性が不十分である。また、これらの接着性改良の目的で、上記の組成物にシランカップリング剤を加えた接着剤組成物が特開平4-185687に提示されているが、接着性改良効果はあるものの、不十分なものであった。また、シランカップリング剤に窒素原子を含有するエポキシ系化合物あるいはイソシアナート系化合物を併用することにより、特に湿熱処理後でも接着性が低下しない硬化性組成物も開発されている（特願平6-293631、特願平6-293632）。しかしながら、これらの硬化性組成物は添加剤中に窒素原子を含んでいるため、多少の硬化阻害は避けられず、同程度の硬化性を得るためには硬化触媒が多く必要になるといった欠点を有している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、低透湿性、低吸湿性、低気体透過性、耐熱性、耐候性、電気絶縁性、振動吸収性に優れた飽和炭化水素系重合体を用いた付加型硬化により硬化し得る硬化性組成物において、接着性を改良することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、飽和炭化水素系重合体を付加型硬化系へ適用する際に、シランカップリング剤、及び有機アルミニウム化合物及び／あるいは有機チタン化合物を添加することにより、接着性に

優れた飽和炭化水素系重合体からなる硬化物が得られることを見いだした。

【0005】すなわち、本発明は、

(A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する硬化剤

(C) ヒドロシリル化触媒

(D) シランカップリング剤

(E) 有機アルミニウム化合物及び／あるいは有機チタン化合物

を必須成分としてなる硬化性組成物に関するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明に用いる(A)成分は、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能な1個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体である。ここで、飽和炭化水素系重合体とは、芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体を意味する概念であり、該アルケニル基を除く主鎖を構成する繰り返し単位が飽和炭化水素から構成されることを意味する。また、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素-炭素2重結合を含む基であれば特に制限されるものではない。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基が挙げられる。本発明においては、(A)成分は、1分子中にアルケニル基を1~10個有していることが望ましい。さらに、本発明における(A)成分は、上記ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を重合体末端に導入されていることが望ましい。このようにアルケニル基が重合体末端にあるときは、最終的に形成される硬化物の有効網目鎖量が多くなり、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。

【0007】(A)成分である飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、(1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1~6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させる、

(2)ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させたり、上記オレフィン系化合物とジエン系化合物とを共重合させたりした後水素添加する、などの方法により得ることができるが、末端に官能基を導入しやすい、分子量制御しやすい、末端官能基の数を多くすることができるなどの点から、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体あるいは水添ポリイソプレン系重合体であるのが望ましい。

【0008】前記イソブチレン系重合体は、単量体単位

のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよく、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは50%（重量%、以下同様）以下、更に好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下の範囲で含有してもよい。このような単量体成分としては、例えば炭素数4~12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられる。このような共重合体成分の具体例としては、例えば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-ヘキセニルオキシスチレン、p-アリロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、 $\beta$ -ビネン、インデン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

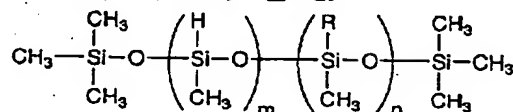
【0009】前記水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソブチレン系重合体の場合と同様に、主成分となる単量体単位の他に、他の単量体単位を含有させてもよい。また、本発明中(A)成分として用いる飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲でブタジエン、イソプレンのようなポリエン化合物のごとき重合後2重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは10%以下の範囲で含有させてもよい。

【0010】前記飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体、水添ポリイソブレンまたは水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量(GPC法、ポリスチレン換算)は10000以下、更には500~10000程度であるのが好ましく、特に1000~4000程度の液状物、流動性を有するものであるのが取り扱いやすさなどの点から好ましい。

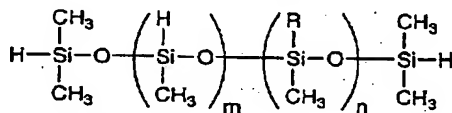
【0011】また、本発明の(A)成分の製造方法としては、特開平3-152164や特開平7-304909各公報に開示されているような水酸基等官能性基を有する重合体に不飽和基を有する化合物を反応させ重合体に不飽和基を導入する方法が挙げられる。またハロゲン原子を有する重合体に不飽和基を導入するのにアルケニルフェニルエーテルとフリーデルクラフツ反応を行う方法、ルイス酸存在下アリルトリメチルシラン等と置換反

応を行う方法、種々のフェノール類とフリーデルクラフツ反応を行い水酸基を導入した上でさらに前記のアルケニル基導入方法を併用する方法などが挙げられる。さらに米国特許第4,316,973号、特開昭63-105005号公報、特開平4-288309号公報に開示されているような単体の重合時に不飽和基を導入する方法も可能である。

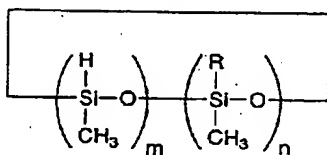
【0012】本発明の(B)成分である硬化剤としては、分子内に少なくとも2個のヒドロシル基を含有するものであれば、制限はない。ここで、ヒドロシル基\*10



( $10 \leq m+n \leq 50$ ,  $2 \leq m$ ,  $0 \leq n$ , Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



( $10 \leq m+n \leq 50$ ,  $0 \leq m$ ,  $0 \leq n$ , Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



( $2 \leq m+n \leq 20$ ,  $2 \leq m \leq 20$ ,  $0 \leq n \leq 18$ , Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)

【0014】などで示される鎖状、環状のものが挙げられる。また、(B)成分としては、オルガノヒドロジェンポリシロキサン残基を分子内に少なくとも2個含有する有機系硬化剤も好ましい。ここで言うオルガノヒドロジェンポリシロキサンとは、Si原子上に炭化水素基あるいは水素原子を有するポリシロキサンを指し、このような有機系硬化剤の好ましい例としては、下式

(1)で表される有機系硬化剤が挙げられる。

【0015】 $\text{R}^1\text{X}$ ,

(1)

40

\*1個とはSiH基1個をさす。従って、同一Siに水素原子が2個結合している場合はヒドロシル基2個と計算する。(B)成分としては、オルガノヒドロジェンポリシロキサンが好ましいものの一つに挙げられる。ここで言うオルガノヒドロジェンポリシロキサンとは、Si原子上に炭化水素基あるいは水素原子を有するポリシロキサンを指し、その構造について具体的に示すと、

【0013】

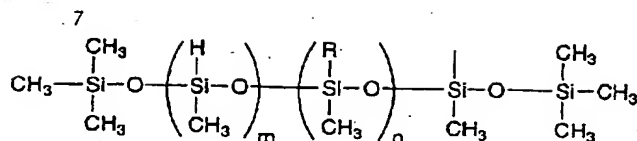
【化1】

(Xは少なくとも1個のヒドロシル基を含むオルガノヒドロジェンポリシロキサン残基、 $\text{R}^1$ は炭素数2~2000の1~4価の炭化水素基。aは2~4から選ばれる整数。)

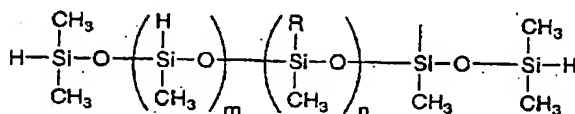
式(1)中、Xは少なくとも1個のヒドロシル基を含むオルガノヒドロジェンポリシロキサン残基を表すが、具体的に例示するならば、

【0016】

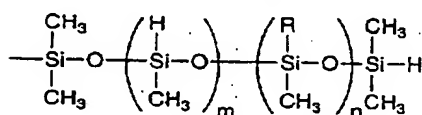
【化2】



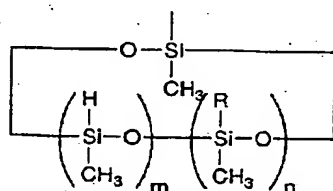
( $1 \leq m+n \leq 50$ ,  $1 \leq m$ ,  $0 \leq n$ , Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



( $0 \leq m+n \leq 50$ ,  $0 \leq m$ ,  $0 \leq n$ , Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



( $0 \leq m+n \leq 50$ ,  $0 \leq m$ ,  $0 \leq n$ , Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



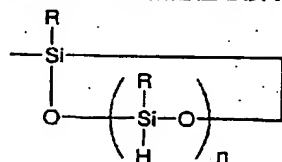
( $1 \leq m+n \leq 19$ ,  $1 \leq m \leq 19$ ,  $0 \leq n \leq 18$ , Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)

【0017】などで示される鎖状、環状のものが挙げられる。上記の各種のヒドロシリル基含有基のうち、本発明の(B)成分であるヒドロシリル基含有硬化剤の(A)成分等の各種有機重合体に対する相溶性を損なう\*

30\*可能性が少ないという点を考慮すれば、特に下記のものが好ましい。

【0018】

【化3】



[R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, n=1~6]

【0019】また、式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数2~20の1~4価の炭化水素基であるが、各種有機重合体に対する相溶性、さらにヒドロシリル基の反応性も考慮すれば、特に飽和炭化水素基などが好ましい。また、(B)成分としては分子中にオルガノヒドロジェンポリシロキサン残基以外の少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する有機系硬化剤も好ましい。この有機系硬化剤の好ましい例としては、下式(2)で表される有機系硬化剤が挙げられる。

【0020】R<sup>1</sup>Y、

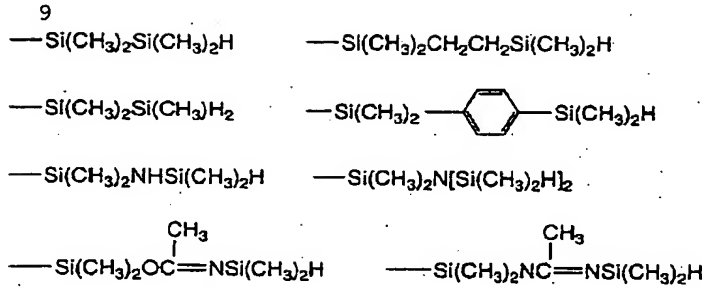
(2)

40 (Yは少なくとも2個のヒドロシリル基を含む、オルガノヒドロジェンポリシロキサン残基以外の基、R<sup>1</sup>、aは前記と同じ)

式(2)中、Yを具体的に例示するならば、-Si(H)<sub>a</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3-a</sub>、-Si(H)<sub>a</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3-a</sub>、-Si(H)<sub>a</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3-a</sub>、(n=1~3)、-SiH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)などのケイ素原子1個だけ含有する基、

【0021】

【化4】



【0022】などのケイ素原子2個以上含む基などが挙げられる。式(2)中、R<sup>1</sup>は炭素数2~2000の1~4価の炭化水素基であるが、各種有機重合体に対する相溶性、さらにヒドロシリル基の反応性も考慮すれば、特に飽和炭化水素基などが好ましい。式(1)、(2)中に含まれるヒドロシリル基の個数については少なくとも1分子中に2個あればよいが、2~15個が好ましく、3~12個が特に好ましい。本発明の組成物をヒドロシリル化反応により硬化させる場合には、該ヒドロシリル基の個数が2より少ないと、硬化が遅く硬化不良を起こす場合が多い。また、該ヒドロシリル基の個数が30より多くなると、(B)成分である硬化剤の安定性が悪くなり、その上硬化後も多量のヒドロシリル基が硬化物中に残存し、ポイドやクラックの原因となる。

【0023】本発明の(C)成分であるヒドロシリル化触媒については、特に制限はなく、任意のものが使用できる。具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、Pt<sub>2</sub>(ViMe<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>Vi)<sub>2</sub>、Pt<sub>2</sub>[(MeViSiO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>)、白金-ホスフィン錯体(例えば、Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pt(PBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、白金-ホスファイト錯体(例えば、Pt[P(OPh)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>、Pt[P(OBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>)、Pt(acac)<sub>3</sub>、また、アシュビー(Ashby)の米国特許第3159601及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにラモー(Lamoureux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒も挙げられる。なお上記式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す。

【0024】また、白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、RhCl<sub>3</sub>、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、RuCl<sub>3</sub>、IrCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub>、PdCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、NiCl<sub>2</sub>、TiCl<sub>4</sub>、等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、Pt(acac)<sub>3</sub>等が好ましい。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分中のアルケニル基1molに対して10<sup>-1</sup>~10<sup>-6</sup>molの範囲で用いるのがよい。好ましくは10<sup>-1</sup>~10<sup>-6</sup>molの範囲で用いるのがよ

い。また、ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので10<sup>-1</sup>mol以上用いない方がよい。

【0025】本発明においては、貴金属触媒を用いたアルケニル基に対するSi-H基の付加反応によって硬化性組成物が硬化するので、硬化速度が非常に速く、ライン生産を行う上で好都合である。本発明の(D)成分であるシランカップリング剤としては、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基から選ばれる少なくとも1個の官能基と、ケイ素原子結合アルコキシ基を有するシランカップリング剤が好ましい。前記官能基については、中でも、硬化性及び接着性の点から、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。シランカップリング剤を具体的に例示すると、エポキシ官能基とケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物としては3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランが挙げられる。また、メタクリル基あるいはアクリル基とケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物としては3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシランが挙げられる。

【0026】また、本発明の(E)成分である有機アルミニウム化合物としては、アルコキシシリル基の加水分解縮合反応に有用な触媒とされるキレート有機化合物が好ましい。具体例としては、アルミニウムアセチルアセトネート等が挙げられる。また、本発明の(E)成分である有機チタン化合物としては、アルコキシシリル基の加水分解縮合反応の有用な触媒とされるTi-O-C結合を有する有機チタン化合物が好ましい。具体例としては、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタンのほか、オキシ酢酸やエチレングリコール等の残基を有するものなど一般的なナ

タネードカップリング剤を使用することができる。

【0027】また、本発明の硬化性組成物には、さらに目的に応じて各種可塑剤や各種無機フィラーを添加することができる。可塑剤としては、本組成物の流動性を改善するために添加するものであり、一般的に使用されている可塑剤が使用できるが、本発明に用いる飽和炭化水素系重合体と相溶性のよいものが好ましい。可塑剤の具体例としては、例えばポリブテン、水添ポリブテン、 $\alpha$ -メチルスチレンオリゴマー、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等が挙げられるが、その中でも好ましくは不飽和結合を含まない水添ポリブテン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレンなどの炭化水素系化合物類が好ましい。

【0028】また無機フィラーとしては、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、カーボンブラックといった各種の無機フィラーが使用できる。しかし、本発明の硬化性組成物はヒドロシリル化反応による硬化を利用するため、その使用に当たっては、例えば組成物に水分が多く含まれると硬化反応時に副反応等が起こる可能性があるなど、ヒドロシリル化反応に対する阻害の有無を考慮しなければならない。

【0029】さらに本発明の硬化性組成物の保存安定性を改良する目的で、保存安定性改良剤を使用することができる。この保存安定性改良剤としては、本発明の

(B)成分の保存安定剤として知られている通常の安定剤であり、所期の目的を達成するものであればよく、特に限定されるものではない。具体的には、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等を好適に用いることができる。さらに具体的には、2-ベンゾチアゾリルサルファイド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンジカルボキシレート、ジエチルアセチレンジカルボキシレート、BHT、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンE、2-(4-モルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、アセチレン性不飽和基含有オル\*

表 1

分析項目	測定方法	測定値
数平均分子量 (Mn)	GPC	5,400
重量平均分子量 (Mw)	GPC	7,200
分散度	GPC	1.34
末端官能基数	$^1\text{H-NMR}$	2.14

注1) GPC測定値はポリスチレン換算値

注2)  $^1\text{H-NMR}$ 測定による末端官能基数は、開始剤残基に対する末端官能基の数を示す。

\* ガノシロキサン、アセチレンアルコール、3-メチル-1-ブチル-3-オール、ジアリルフマレート、ジアリルマレエート、ジエチルフマレート、ジエチルマレエート、ジメチルマレエート、2-ペンテンニトリル、2,3-ジクロロプロペン等が挙げられ、特にポットライフ/速硬化性の両立という点でチアゾール、ベンゾチアゾールが好ましいが、これらに限定されるわけではない。

【0030】またさらに、本発明の硬化性組成物には、必要に応じてその他の充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤等を適宜添加することができる。この充填剤の具体例としては、例えば酸化チタン、亜鉛華、硫酸バリウム等を挙げることができる。本発明の組成物は、低透湿性、低吸湿性、低気体透過性、耐熱性、耐候性、電気絶縁性、振動吸収性に優れた飽和炭化水素系重合体を用いた、付加型硬化により硬化し得る硬化性組成物において、従来から困難とされてきた接着性に関して、接着性改良効果と硬化性を両立させた硬化性組成物を提供する。

【0031】前記諸特性のうち、例えば低透湿性に関しては、透湿係数が $1 \times 10^{-12} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 程度という優れた特性を示している。また、耐熱性に関しては $130^\circ\text{C}$ で300日という厳しい条件でも表面に溶融が見られないという優れた特性を、さらに絶縁性に関しては、2.44程度という優れた誘電率を示している。

【0032】このような特性から本発明の組成物は電気・電子部品等の封止材料や各種コーティング材、ガスケット材料、シーリング材、成形材料、塗料、接着剤等幅広い応用分野に使用できる。以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明する。

【0033】

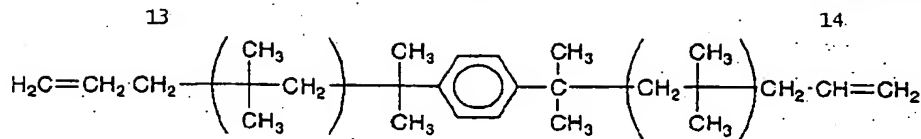
【実施例】

実施例1

特開昭63-105005号公報に記載されている方法により合成した下記に構造を示す(A)成分である化合物A(分析値は表1に示す)

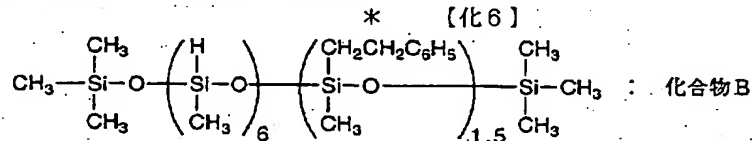
【0034】

【表1】



化合物A

【0036】及び下記に構造を示す(B)成分である化合物B、



化合物B

【0038】を(A)成分のアルケニル基量と(B)成分中のSi-H基量の比が1:1.2となるように秤量し、更に酸化防止剤としてイルガノックス1010(チバ・ガイギー社製)を(A)成分100重量部に対して1重量部秤量し、これをロールにて3回混練した。続いて(D)成分として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー(株)製、商品名:A-187)を(A)成分100重量部に対し2.6重量部及び(E)成分としてアルミニウムアセチルアセトネートを0.2重量部秤量し混合した。更に保存安定性改良剤としてジメチルマレートを白金に対し30モル当量及び(C)成分の触媒としてビス(1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金錯体触媒(8.3×10<sup>-4</sup>mmol/μl、キシレン溶液)を白金が(A)成分のアルケニル基量のモル数に対して5×10<sup>-4</sup>当量になるように秤量し、均一に混合した。該組成物の硬化性を調べるとともに、各種基材の上に塗布し、試験片を作成し150℃で1時間加熱し硬化させた。

【0039】実施例2

※  
表2

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
(A)成分	化合物A	g	20	20	20	20	20	20
(B)成分	化合物B	g	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36
(C)成分	Ptビニルシロキサン錯体	μl	45	45	45	45	45	45
(D)成分	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	g	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	
(E)成分	アルミニウムアセチルアセトネート	g	0.04	0.1				
	チタンテトラブトキサイド	g			0.04	0.1		
貯蔵安定性改良剤	ジメチルマレート	g	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
酸化防止剤	イルガノックス1010	g	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0043】組成物の硬化性は、組成物の一部を130℃に加熱したホットプレート上に取り、スナップアップタイム(SUP、ゴム弾性体になるまでの時間)を測定した。一方、接着性の評価については、上記のようにして得られた試験片を、常態及びプレッシャークッカー(PCT)処理(121℃、2気圧、20時間処理)後

50

※実施例1と同様にし、但し(E)成分の添加量を、

(A)成分100重量部に対して0.5重量部として試験片を作製した。

実施例3

実施例1と同様にし、但し(E)成分としてチタンテトラブトキサイドを(A)成分100重量部に対して0.2重量部として試験片を作製した。

20 【0040】実施例4

実施例1と同様にし、但し(E)成分としてチタンテトラブトキサイドを(A)成分100重量部に対して0.2重量部として試験片を作製した。

比較例1

実施例1と同様にし、但し(E)成分は添加せずに試験片を作製した。

【0041】比較例2

実施例1と同様にし、但し(D)成分及び(E)成分は添加せずに試験片を作製した。各配合表を表2に示す。

30 【0042】

【表2】

の接着強度をJISK6850規定の引張剪断強度あるいは基盤目テープ法にて評価した。基材としては、アルミニウム(厚み1.6mm)、アルマイト処理アルミ(厚み1.6mm)、ガラス繊維入りポリエステル(FRP)(厚み2.0mm)を用いた。また、ガラス(厚み2.8mm)については基盤目テープ法により評価し

た。

\*【0045】

【0044】硬化性の評価結果を表3に、また接着性についての評価結果を表4及び表5に示す。

\*

硬化性

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
SUT(sec): 130℃	6	7	8	8	6	6

【0046】

※ ※【表4】

引張剪断強度(kgf/cm<sup>2</sup>)

		実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		比較例 1		比較例 2	
		kgf/cm <sup>2</sup>		kgf/cm <sup>2</sup>		kgf/cm <sup>2</sup>		kgf/cm <sup>2</sup>		kgf/cm <sup>2</sup>		kgf/cm <sup>2</sup>	
7&ニール	初期	13.6	CF	15.7	CF	14.0	CF	15.7	CF	12.3	CF	7.8	AF
	PCT後	21.2	CF	14.8	CF	18.1	CF	22.8	CF	14.0	CF	13.0	AF
7&ニール処理7&ニール	初期	7.5	CF	6.4	CF	-		-		5.2	CF	5.0	CF
	PCT後	6.2	CF	10.6	CF	12.3	CF	7.8	CF	7.0	CF	6.2	AF
FRP	初期	6.1	CF	6.3	CF	-		-		5.6	CF	6.0	CF
	PCT後	7.1	CF	5.8	CF	5.9	CF	3.3	CF	4.8	CF	剥離	

表中CFは凝集破壊、AFは界面破壊を表す。

【0047】

★20★【表5】

試験目録

試験	初期	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
PCT後	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	0/25	0/25

表中の数値は、硬化物に2mm角25個の切り目を入れ、テープにより剥離した際に残った個数。  
25/25とは、全て剥離しなかったことを表し、0/25は全て剥離したことを表す。

【0048】表3～5より、以下のことが明らかである。

- (D)成分に対し、(E)成分として有機アルミニウム化合物あるいは有機チタン化合物を少量添加することにより、硬化物の初期接着強度及び耐久接着性が向上する。特にガラスに対して効果が大きい。
- (D)成分及び(E)成分を添加することにより、硬化性はわずかに低下する程度である。

【0049】以上のように、本発明による硬化性組成物は、硬化性及び接着性を両立したものであると言える。

【0050】

☆

☆【発明の効果】本発明は、実施例から明らかなように、飽和炭化水素系重合体を用いた付加型硬化系において、硬化性を損わず、接着性を向上させることを可能にした。本発明の組成物の硬化物は、低透湿性、低吸湿性、低気体透過性、耐熱性、耐候性、電気絶縁性、振動吸収性等の様々な特性に優れたゴム状弾性体であり、これに接着性を兼ね備えることで、接着性が必須とされる分野、例えば電気・電子部品等の封止材料や各種コーティング材、シーリング材、塗料、接着剤等としての信頼性を高めることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成9年1月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はヒドロシリル化反応により硬化する飽和炭化水素系重合体を含有する硬化性組成物に関する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【発明の実施の形態】本発明に用いる(A)成分は、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体である。ここで、飽和炭化水素系重合体とは、芳香環以外の炭素-炭

素不飽和結合を実質的に含有しない重合体を意味する概念であり、該アルケニル基を除く主鎖を構成する繰り返し単位が飽和炭化水素から構成されることを意味する。また、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素-炭素2重結合を含む基であれば特に制限されるものではない。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基が挙げられる。本発明においては、(A)成分は、1分子中にアルケニル基を1~10個有していることが望ましい。さらに、本発明における(A)成分は、上記ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が重合体末端に導入されていることが望ましい。このようにアルケニル基が重合体末端にあるときは、最終的に形成される硬化物の有効網目鎖量が多くなり、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすく\*

\*なるなどの点から好ましい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】(A)成分である飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、(1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数2~6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させる、(2)ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させたり、上記オレフィン系化合物とジエン系化合物とを共重合させたりした後水素添加する、などの方法により得ることができるが、末端に官能基を導入しやすい、分子量制御しやすい、末端官能基の数を多くすることができるなどの点から、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体あるいは水添ポリイソブレン系重合体であるのが望ましい。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C09K 3/10

識別記号

庁内整理番号

F I

C09K 3/10

技術表示箇所

Z